

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-045326

(43)Date of publication of application : 14.02.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 07-194565

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1995

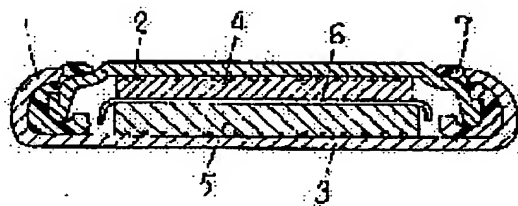
(72)Inventor : NITTA YOSHIKI
OKAMURA KAZUHIRO
NAGAYAMA MASATOSHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having high capacity by using a specific lithium-containing manganese oxide as a positive electrode.

SOLUTION: A lithium hydroxide is added to a mixture of $\text{Li}_7\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ of a cubic system and LiMnO_2 of a rhombic system, and it is baked in an oxidizing atmosphere, and a positive electrode 5 composed of a lithium-containing oxide which belongs to a space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (No.227) and has a formula $\text{Li}(x+y+1)\text{Mn}_6\text{O}_{12}$ and a formula $(\text{Li}_x)_8\text{a}(\text{Li}_y)_{16\text{c}}(\text{LiMn}_5)_{16\text{d}}\text{O}_{12}$ [x and y represent the atomic mol number, and 8a , 16c and 16d represent a lattice position of the space group, and $1.5 \cdot x - y \cdot 4.5(x, y > 0)$] is obtained. The positive electrode 5, a separator 6 and a negative electrode 4 composed of metallic lithium are arranged inside a battery case 1, and after nonaqueous electrolyte is injected, spot welding is performed on a sealing plate 2 through an insulating gasket 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3331824

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-45326

(43) 公開日 平成9年(1997)2月14日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----------------------|--------|
| H 0 1 M 4/58 10/40 | | | H 0 1 M 4/58 10/40 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

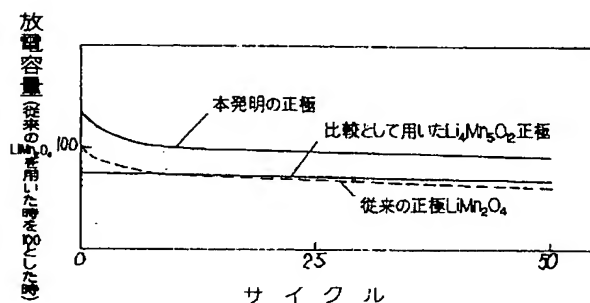
| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-194565 | (71) 出願人 | 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 |
| (22) 出願日 | 平成7年(1995)7月31日 | (72) 発明者 | 新田 芳明 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 岡村 一広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 永山 雅敏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 滝本 智之 (外1名) |

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 高容量な非水電解液二次電池用リチウム複合マンガン酸化物を得る。

【構成】 正極活物質として、一般式 $\text{Li}_{(x+y-1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ で、かつ $(\text{Li}_x)_{8a}(\text{Li}_y)_{16c}(\text{LiMn}_5)_{16d}\text{O}_{12}$ で表され、 $1.5 \leq x+y \leq 4.5$ ($x, y > 0$) であるリチウム含有マンガン酸化物を用いる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】空間群 Fd3m (No. 227) に属し、一般式 $Li_{(x+y+1)}Mn_8O_{12}$ で、かつ $(Li_x)_8a$ ($(Li_y)_{16c}$ ($LiMn_5)_{16d}O_{12}$ (ただし、 x, y は原子モル数を、 $8a, 16c, 16d$ は空間群の格子位置を示す) で表され、 $1.5 \leq x-y \leq 4.5$ ($x, y > 0$) であるリチウム含有マンガン酸化物を正極に用いた非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池の、特に正極活物質の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解液二次電池は、小型、軽量で、かつ高エネルギー密度を有するため、機器のポータブル化、コードレス化が進む中で、その期待は高まっている。

【0003】従来、非水電解液二次電池の正極活物質として $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの 3d 遷移金属を用いたリチウム含有金属酸化物が提案されている。特に最近では安価な材料として、リチウムを含むマンガン酸化物の研究が盛んであり、たとえば正極材料として空間群 Fd3m に属す立方晶系のマンガン酸化物において 16d サイトのマンガンの一部に欠損がある $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$ ($0 \leq z \leq 0.33$) [R. J. Gummow et al, Solid State Ionics 69(1994)59-67] が報告されている。あるいは空間群 Pm2m に属す斜方晶系の含リチウムマンガン酸化物 [Ohzuku et al, Chemistry Express Vol. 7, 193(1992)]、[特開平 6-349494] が正極材料として報告されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】コバルトやニッケル系の酸化物よりも安価が期待できるマンガン酸化物ではあるが、これらの材料と平均作動電圧 (約 3.9V 対 Li 基準) の上で互換性のある $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) の場合、空間群 Fd3m に属す立方晶系であるが、約 3V を示す放電末期には 16d サイトを占めるマンガンの平均酸化数が +3.5 価になり、ヤーン=テラー歪みといわれる結晶歪みを引き起こす +3 価のマンガニオン濃度が全マンガンに対しその比率が増大し、結果として結晶相変化 (立方晶から正方晶への変化) をもたらし急激な電位低下を招き 4V 領域での十分な放電容量 (理論容量約 148mAh/g に対し実質はおよそ 120mAh/g) が得られない課題があった。このような容量低下は +3 価のマンガンの濃度が増大し結晶構造変化をもたらしたためと考えられているが、これを防ぐため 16d サイトのマンガンの一部に欠損を設けその欠損部分にリチウムを補った $Li_{1+z}Mn_{2-z}O_4$ ($0 \leq z \leq 0.33$) が提案されている。この場合、たとえばマンガンの欠損量を最大の 0.33 と仮定すると 16d サイト

2

トのマンガンの価数は +4 価となり、この状態においては先に述べた +3 価のマンガンは存在せず結晶歪みは起こらない。充電過程で正極材料を電解酸化させると価数は最高 +4.6 価にまで増大し、-4 価 ~ +4.6 価までの間で十分な放電容量が得られると期待される。しかし、この場合、電解液の酸化方向の分解電圧基準よりも貴な電位までシフトさせなければならず電解液自身の分解が懸念される。仮に充電終了電圧を電解液の分解電圧よりも卑な電位に設定するとマンガンは +4.6 価まで十分に酸化されず、しかるに放電容量も相当分得られない結果となる。

【0005】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明は空間群 Fd3m (No. 227) に属し、一般式 $Li_{(x+y+1)}Mn_5O_{12}$ で、かつ $(Li_x)_8a$ ($(Li_y)_{16c}$ ($LiMn_5)_{16d}O_{12}$ (ただし、 x, y は原子モル数を、 $8a, 16c, 16d$ は空間群の格子位置を示す) で表され、 $1.5 \leq x+y \leq 4.5$ ($x, y > 0$) であるリチウム含有マンガン酸化物を正極活物質としたものである。

【0006】

【作用】空間群 Fd3m (No. 227) に属する含リチウムマンガン酸化物で、リチウムイオンの固相拡散の障壁を最小限に制御した状態でリチウムが吸蔵できる形は $x+y$ が 6 すなわち $Li_7Mn_5O_{12}$ ($8a$ サイトにおいて $x=3$ で格子内占有率が 100%、 $16c$ サイトにおいて $y=3$ で格子内占有率が 50%) である。このものを充放電することは可能で、仮に $LiMn_5O_{12}$ ($8a$ サイトが 0、 $16c$ サイトが 0) まで充電によって酸化させると理屈的には 1.2 ファラデーまで電氣量が取り出せる。しかし、 $Li_7Mn_5O_{12}$ の場合、マンガンの平均酸化数は -3.4 価となり電池として使用可能な酸化還元過程の範囲でマンガンの濃度が増大した状態になりヤーン=テラー歪みを起こしやすくなり、放電すなわち還元反応で容量が十分に得られなくなる。また、酸化反応によって、 $LiMn_5O_{12}$ までリチウムを引き抜く反応を起こすと先に説明したように、+4.6 価までマンガンの酸化数が上がることになり、電池制御上、電解液の分解を避けるために充電終止をかけざるを得なく現実的には充電限界が生じる。本発明者らが、最初に $Li_7Mn_5O_{12}$ を合成し、充電と放電のサイクルを行ったら、放電反応ではヤーン=テラー歪みが表れにくい領域はマンガンの形式価数で +3.7 価 ($Li_{5.5}Mn_5O_{12}$, $x+y=4.5$ 、 Li/Mn 比は 1.1) 付近であり、充電反応では一般的な電解液の耐電圧である 4.5V (対リチウム基準) 付近のマンガンの形式価数で +4.3 価 ($Li_{2.5}Mn_5O_{12}$, $x+y=1.5$ 、 Li/Mn 比は 0.5) 付近であった。この領域では、電解液の分解がほとんどなく、かつヤーン=テラー歪みによる容量低下もみられないことから、立方晶系

3

としてほとんど歪みのない充放電反応が可能でしかもおよそ0.6ファラデーの高容量が得られる。これは16dサイトにリチウムを含まない立方晶系(Mn_2O_4 [3.5価] \sim Mn_2O_4 [4.0価])が示す0.5ファラデーの電気容量よりも優れている。また、16dサイトに一部マンガンの欠損があり、リチウムを含む $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [4.0価] \sim $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [4.6価])ただし実際は充電電圧制御のため $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [4.3価]までしか使えない)が示す0.3ファラデーの電気容量よりも優れている。このように、立方晶系の本発明のマンガン酸化物が電位的あるいは結晶的に安定した領域を用い、しかも他の酸化物よりも高容量化が図れるのは16cサイトと16dサイトの両サイトにリチウムを含む構造であるからと考えている。16dサイトにリチウムを含むとマンガンが欠損するわけであるから4価より高酸化状態の酸化物が可能になる。しかも同時に、8aサイト以外に16cサイトにもリチウムを含むことができれば逆に4価よりも低酸化状態が可能となる。これにより+4価を介して高酸化・低酸化状態の両方のステージが可能となる。

【0007】以上のように空間群 $\text{Fd}3m$ (No. 227)に属し、 $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ で、かつ $(\text{Li}_x)_{8a}(\text{Li}_y)_{16c}(\text{LiMn}_5)_{16d}\text{O}_{12}$ (ただし、 x, y は原子モル数を、8a, 16c, 16dは空間群の格子位置を示す)で表され、 $1.5 \leq x-y \leq 4.5$ ($x, y > 0$)であるリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いると高容量な非水電解液二次電池を提供できる。

【0008】

【実施例】図1に本発明の正極を評価するための評価用電池の縦断面図を示す。図1において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は同材料の封口板、3は同材料の集電体で、電池ケース1の内面にスポット溶接されている。4は金属リチウムで、封口板2の内部に圧着されている。5は本発明の正極であり、6は微孔性のポリプロピレン製セパレーター、7はポリプロピレン製絶縁ガasketである。この評価用電池の寸法は直径20mm、電池総高1.6mmである。

【0009】正極活物質は、まず $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (+3.4価)を合成して電極を構成し、初期からの電極の電解酸化還元反応を経て本発明の $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $1.5 \leq x-y \leq 4.5$ ($x, y > 0$)を満たす正極活物質が得られる。まず、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ の合成方法について説明する。

【0010】あらかじめ合成した立方晶の $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ と斜方晶の LiMnO_2 の混合物に水酸化リチウムをそれぞれ所定量加え、酸化雰囲気下でおよそ650℃70時間で焼成する。16dサイトのマンガンが一部欠損した立方晶系の $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ の合成は、例えば $\gamma\text{-MnOOH}$ と水酸化リチウムを所定量秤量し混合の後、お

4

よそ500℃で20時間酸化性雰囲気下で焼成して得る。また、斜方晶系の LiMnO_2 は例えば $\gamma\text{-MnOOH}$ と水酸化リチウムを所定量秤量し混合の後、およそ380℃で20時間不活性雰囲気下で焼成して得る。正極活物質の $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $1.5 \leq x+y \leq 4.5$ ($x, y > 0$)を80重量部に対し、カーボンブラック10重量部および結着剤としてポリフッ化ビニリデン10重量部を混合して得られる合剤の所定量を集電体3の上に成形して電極とし、これを150℃で減圧乾燥した後、負極として電池に組立てた。電解液は炭酸エチレン、1,3-ジメトキシエタンの等体積混合溶媒に溶質として過塩素酸リチウムを1モル/リットルの濃度で溶解して用いた。上記正極は電池の組み立て後、充電することにより電気化学的にリチウムイオンを放出し、一般式 $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $x+y=1.5$ となる。また放電することにより電気化学的にリチウムイオンを吸蔵し、一般式 $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $x+y=4.5$ となる。この電池を本発明の電池Aとする。この電池を常温(20℃)で、0.5mA/cm²として、電圧3.0Vから4.5Vの範囲で充放電試験を行い、サイクル寿命特性について検討した。また、比較の電池として、立方晶系の LiMn_2O_4 を正極に用いた電池を比較の電池Bとし、16dサイトにのみマンガンの欠損がある立方晶系の $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ を正極に用いた電池を比較の電池Cとした。これらの電池のサイクル特性を図2に示した。

【0011】本発明の電池では比較の電池に比べて10~15%程度高い容量が得られ、サイクル後も容量劣化が少なかった。

【0012】なお、本発明における効果は、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を用いた場合や、本実施例で用いた以外のリチウムイオン電池用有機電解液を用いた場合でも同様に認められる。

【0013】

【発明の効果】以上のように、本発明では一般式 $\text{Li}_{(x+y+1)}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ で、かつ $(\text{Li}_x)_{8a}(\text{Li}_y)_{16c}(\text{LiMn}_5)_{16d}\text{O}_{12}$ で表わされ、 $1.5 \leq x+y \leq 4.5$ ($x, y > 0$)であるリチウム含有マンガン酸化物を正極としているので、高容量を有した非水電解液二次電池が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】評価用電池の縦断面図

【図2】サイクル特性を示す図

【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 2 封口板
- 3 集電体
- 4 金属リチウム
- 5 正極
- 6 セパレーター

(4)

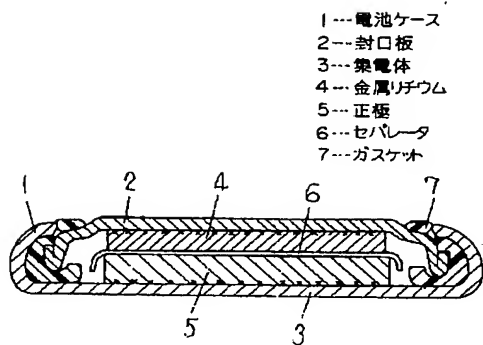
特開平9-45326

5

6

7 ガスケット

【図1】



【図2】

